

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-217008

(43)Date of publication of application : 10.08.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-025156 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

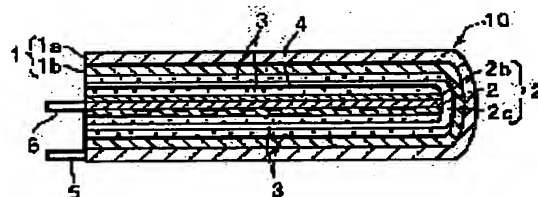
(22)Date of filing : 02.02.2000 (72)Inventor : TAMURA NOBUYUKI
JINNO MARUO
FUJITANI SHIN

(54) LITHIUM POLYMER SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lithium polymer secondary battery in which at least a pair of element batteries each having a positive electrode, a negative electrode and polymer electrolyte disposed between the positive and negative electrode is housed in a package, that has a battery structure suitable for using polymer electrolyte to obtain intra-cellular polymerization and also has an excellent cycle characteristics.

SOLUTION: The lithium polymer secondary battery comprises an element battery 10 of which one of pole plate 1 of a positive and a negative electrode is a pole plate of u shape and other pole plate 2 is interposed between the pole plates opposite to the u shaped pole plate, and of which polymer electrolyte 3 contains a polymer of polyalkaline oxide structure and solvent and of which polymer electrolyte is obtained by intra-cellular polymerization. The total thickness of the battery is less than 2 mm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-217008

(P2001-217008A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

特コード (参考)

B 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-25156 (P2000-25156)

(22) 出願日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 田村 宜之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

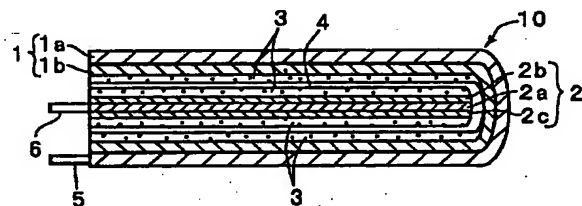
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムポリマー二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されるポリマー電解質とを有する少なくとも1組の素電池が外装体内に収納されたリチウムポリマー二次電池において、電池内重合で得られるポリマー電解質を用いるのに適した電池構造を有し、かつサイクル特性に優れたリチウムポリマー二次電池を得る。

【解決手段】 素電池10の正極及び負極のうちの一方の極板1が、U字形状の極板であり、他方の極板2がU字形状の極板1の対向する極板面の間に挟まれるように配置されており、ポリマー電解質3がポリアルキレンオキシド構造を有するポリマーと溶媒とを含み、かつ電池内で重合することによって得られるポリマー電解質であり、電池全体の厚みが2mm以下であることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるポリマー電解質とを有する少なくとも1組の素電池が外装体内に収納されたリチウムポリマー二次電池であって、

前記素電池の正極及び負極のうちの一方の極板がU字形の極板であり、他方の極板が前記U字形の極板の対向する極板面の間に挟まれるように配置されており、前記ポリマー電解質が、ポリアルキレンオキシド構造を有するポリマーと溶媒とを含み、かつ電池内で重合されることによって得られるポリマー電解質であり、電池全体の厚みが2mm以下であることを特徴とするリチウムポリマー二次電池。

【請求項2】 前記素電池における正極と負極の重なり面積（電極重なり面積）に対する電池の放電容量の比（放電容量／電極重なり面積）が0.15mAh/mm²以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項3】 前記U字形の極板の外側の極板面を互いに接するように前記素電池が複数積み重ねられて前記外装体内に収納されていることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項4】 前記素電池において、前記正極と前記負極の間にさらに微多孔膜が配置されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項5】 前記微多孔膜が、少なくともポリプロピレンからなる層を含むことを特徴とする請求項4に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項6】 前記ポリマー電解質の溶媒が、環構成成分として酸素、硫黄、及び窒素のうちの少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物を含有していることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウムポリマー二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムポリマー二次電池に関するものであり、より詳細には電池内で重合して得られるポリマー電解質を用いたリチウムポリマー二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発展に伴い、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池として、安全でかつ単位体積あたりの単位重量あたりのエネルギー密度が高く、長寿命であることから、リチウムイオン二次電池が注目されている。リチウムイオン二次電池としては、液体電解質を用いたリチウムイオン二次電池が実用化されているが、薄型化及び大面積化が可能で、電解液の漏れがないなど安全性に

優れているという理由で、ゲル状ポリマー電解質を用いたリチウムポリマー二次電池が今後のリチウム二次電池として注目されている。

【0003】従来のリチウムポリマー二次電池としては、ポリマーをシート状にして正極と負極の間に挟んだ後、電解液を注入し、正極と負極の間のポリマーをゲル化させるものが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来のリチウムポリマー二次電池においては、ポリマー電解質の作製工程上及び構造上、電極とポリマー電解質との密着性が悪いという問題がある。また、その電池形状上、電池構成圧（電池内の圧力）が高く、充放電時の電池内の温度分布のばらつきが大きく、さらに熱の放散も悪い。このため、この種の電池では、充放電による活物質の劣化が大きく、サイクル特性が悪いという問題がある。

【0005】また、ポリマー電解質として、電池内で重合することにより得られるポリマー電解質を用いるリチウムポリマー二次電池も知られているが、この種のリチウムポリマー二次電池では、正極と負極の間に微多孔膜を挟み、これをスパイラル状に巻き付け後、所定方向に押圧して平板状としており、正極と負極の間にポリマー電解質となるモノマーが浸透しにくく、やはりポリマー電解質と電極との密着性が十分得られないという問題がある。

【0006】本発明の目的は、電池内重合で得られるポリマー電解質を用いるのに適した電池構造を有し、かつサイクル特性に優れたリチウムポリマー二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウムポリマー二次電池は、正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されるポリマー電解質とを有する少なくとも1組の素電池が外装体内に収納されたリチウムポリマー二次電池であり、素電池の正極及び負極のうちの一方の極板がU字形の極板であり、他方の極板がU字形の極板の対向する極板面の間に挟まれるように配置されており、ポリマー電解質が、ポリアルキレンオキシド構造を有するポリマーと溶媒とを含み、かつ電池内で重合することによって得られるポリマー電解質であり、電池全体の厚みが2mm以下であることを特徴としている。

【0008】本発明のリチウムポリマー二次電池においては、上述のように、少なくとも1組の素電池が外装体内に収納されており、素電池の正極及び負極のうちの一方の極板がU字形の極板であり、他方の極板がこのU字形の極板の対向する極板面の間に挟まれるように配置されている。このため、U字形の極板の折れ曲がり部以外の3方が開放された構造となっており、ポリマー電解質を形成するためのモノマーが電極間に侵入しやす

く、これらを重合することによって得られるポリマー電解質と電極との密着性を高めることができる。また、3方が開放された構造であるので、長期にわたる充放電サイクル中に発生するガスが抜け易く、電極間にガスが溜まりにくくなるため、サイクル特性を向上させることができる。

【0009】従来のセパレーターを電極で挟みスパイラル状に巻いた後、押し付けて平板状にする電池構造では、巻き付け方向と垂直な方向の両側の2方のみが開放された構造であるため、ポリマー電解質となるモノマーが電池間に侵入しにくく、また充放電サイクル中に発生するガスの抜けが、本発明の素電池構造に比べ悪くなる。また、このような従来の構造では、セパレーターを挟んで電極を巻き付ける際、セパレーターの巻きずれが起りやすく、充放電サイクル中に生じる活物質の膨張収縮により、電池内でショートするおそれがある。また、このような従来の構造では、電極において折り曲げる箇所が多いため、充放電サイクル中に生じる活物質の膨張収縮による機械的応力が電極に集中しやすく、このためサイクル特性が悪くなる。これに対し、本発明の素電池の構造では、折り曲げ箇所が1箇所のみであるため、活物質の膨張収縮による機械的応力が集中する箇所が少なく、このためサイクル特性を向上させることができる。

【0010】また、本発明においては、電池全体の厚みが2mm以下に設定されている。電池厚みが2mmを上回ると、充放電時における電池内の温度分布のばらつきが大きくなり、さらに厚み方向の熱の放散が悪くなるため、サイクル特性が悪くなる。本発明においては、上述のような素電池の構造を採用しているため、電池全体の厚みを2mm以下とすることができ、リチウムポリマー二次電池の薄型化を図ることができる。

【0011】本発明においては、上記素電池を複数積み重ねて外装体内に収納してもよい。この場合、各素電池のU字型形状の極板の外側の極板面が外側に接するように積み重ねられることが好ましい。このように積み重ねることにより、各素電池のU字型形状の極板を電氣的に接続することができる。

【0012】また、本発明においては、素電池における正極と負極の重なり面積（以下、「電極重なり面積」という）に対する電池の放電容量の比（放電容量／電極重なり面積）が0.15mAh/mm²以下であることが好ましい。ここで、電極重なり面積とは、素電池を上方から投影した際、正極と負極とが重なり合う部分の面積を意味する。放電容量／電極重なり面積を上記範囲に設定することにより、電池構成圧が低くなり、また放熱面積が広がるため、さらにサイクル特性が向上する。

【0013】図4及び図5は、本発明における電極重なり面積を説明するための図である。図4は斜視図であり、図5は平面図である。図4に示すように、負極1

は、U字型の極板であり、正極2は、このU字型の極板の対向する極板面の間に挟まれるように配置されている。図5は、この電極構造を上方から、すなわち図4に示すA方向から見た平面図である。負極1と正極2の重なる部分の面積、すなわち図5においてハッチングを付して示す部分の面積が、本発明における電極重なり面積となる。図5に示す例では、正極2の端縁が全て負極1の端縁よりも内側に位置しているため、正極2の面積が電極重なり面積となる。

10 【0014】本発明においては、上述のように、放電容量／電極重なり面積の比を0.15mAh/mm²以下に設定している。このような範囲に設定することにより、サイクル特性を向上させることができる。

【0015】本発明において用いられるポリマー電解質は、ポリアルキレンオキシド構造を有するポリマーと、溶媒とを含み、かつ電池内で重合することによって得られるポリマー電解質である。このような電池内の重合によりポリマーとなるモノマーは、特に限定されるものではないが、例えばポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、あるいはこれらを共に有するアクリレート系モノマーが挙げられる。具体的には、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート及びジアクリレートなどが挙げられる。これらの分子量は特に限定されるものではないが、一般に500未満であることが好ましい。このようなモノマーは、 α -ブチルパーオキシオクトエイト、ベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息香酸メチル、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルなどの重合開始剤を用いて重合させることができる。重合開始剤の添加量は特に限定されるものではないが、例えば5000ppm程度とすることができる。

【0016】本発明において、ポリマー電解質に加える溶質は、特に限定されるものではないが、例えばトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiCF₃SO₃）、ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）、テトラフルオロホウ酸リチウム（LiBF₄）、過塩素酸リチウム（LiClO₄）などを使用することができる。

【0017】本発明において、ポリマー電解質には溶媒が含まれる。このような溶媒に、上記モノマー及び溶質を溶解し、電池の外装体内に注入した後、重合することによりゲル状のポリマー電解質とする。溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどを用いることができる。また、溶媒中には環構成成分として酸素、硫黄、及び窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物が含有されていることが好ましい。このような複素環化合物を含有させることによ

り、電解質中のイオン導電率を向上させることができ、安定かつ良質の被膜を電極表面に形成することができる。このような電極表面の被膜の形成により、充放電負荷、及びサイクル特性をそれぞれ向上させることができる。このような複素環化合物としては、例えば、1, 3-プロパンスルホン、スルホラン、プタジエンスルホン、ビニレンカーボネート、イソキサゾール、N-メチルモルホリン、N-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0018】本発明においては、素電池の正極と負極の間に、さらに微多孔膜が配置されていてもよい。このような微多孔膜は、素電池を組み立てる際、正極と負極が接触するのを防止するセパレータとして機能させることができる。微多孔膜は、特に限定されるものではないが、例えばポリエチレンなどからなる微多孔膜を用いることができる。特に好ましくは、少なくともポリプロピレンからなる層を含む微多孔膜が用いられる。本発明においてリチウムポリマー二次電池は、電池構成圧が低い場合、微多孔膜の収縮度が大きくなり、電池内で短絡を生じるおそれがあるが、ポリプロピレン層を含む微多孔膜を用いることにより微多孔膜の収縮度を小さくすることができ、このような電池内での短絡の発生を抑制することができる。

【0019】本発明においても用いる正極活物質は、特に限定されるものではなく、従来から使用され、あるいは提案されている種々の材料を用いることができるが、例えば、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブの少なくとも1種を含む金属酸化物等を使用することができる。

【0020】本発明において用いる負極活物質は、特に限定されるものではなく、従来より使用され、あるいは提案されている種々の材料を使用することができるが、例えば、金属リチウムあるいはリチウムイオンを吸蔵・放出可能な合金、金属酸化物、炭素材料等を使用することができる。上記合金としては、例えばLi-Al合金、Li-In合金、Li-Sn合金、Li-Pb合金、Li-Bi合金、Li-Ga合金、Li-Sr合金、Li-Si合金、Li-Zn合金、Li-Cd合金、Li-Ca合金、Li-Ba合金などのリチウム合金を挙げることができる。また、上記金属酸化物としては、例えば、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 などの金属酸化物を挙げることができる。また、上記炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、無定形炭素などを用いることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0022】(実験1)本発明に従うリチウムポリマー二次電池において、電極重なり面積及び電池の厚みを変化させ、サイクル特性に与える影響について検討した。

【0023】[正極の作製]平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の LiCoO_2 、粉末85重量%と、導電剤としての炭素粉末10重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重量%とを混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加えて混練してスラリーを作製し、このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のA1製集電体の両面にドクターブレード法により塗布した。塗布厚みは、約 $60\mu\text{m}$ と約 $75\mu\text{m}$ の2種とした。次にこれを 120°C で乾燥した後、所定の大きさに切り出して正極を作製した。

【0024】[負極の作製]平均粒径 $20\mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末95重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重量%とを混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加えて混練してスラリーを作製し、このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のCu製集電体の片面にドクターブレード法により塗布した。塗布厚みは、約 $55\mu\text{m}$ と約 $70\mu\text{m}$ の2種とした。次にこれを 150°C で乾燥した後、所定の大きさに切り出して負極を作製した。

【0025】[ポリマー電解質用重合溶液の作製]ポリマー電解質を重合により作製するための溶液を以下のようにして作製した。エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を 1mol/l ／リットル溶解させた電解液に、アクリレート系モノマー（ポリエチレングリコールメタクリレート、分子量360、アルドリッチ社製）を重量比で5:1となるように混合し、さらに重合開始剤として t -ブチルパーオキシオクトエイトを 5000ppm となるように溶解させて重合溶液を作製した。

【0026】[リチウムポリマー二次電池の作製]上記のようにして得られた負極の負極活物質層の上に、ポリエチレン製微多孔膜を載せ、負極活物質層が内側になるようにU字形状に折り曲げた後、その中に上記の正極を挿入して素電池の電極構造とし、これを外装体内に収納した。次に、外装体内に、上記の重合溶液を注入し、外装体を封口した後、 60°C で5時間加熱処理して外装体内の重合溶液中のモノマーを重合させ、ポリマー電解質を形成させた。

【0027】電池としては、表1に示すような活物質の塗布厚み及びサイズの正極及び負極を用い、表1に示す数の素電池を1つの外装体内に収納させたものを作製した。なお、各電池における電極重なり面積は表1に示すような値となる。表1に示す電池Aシリーズ及びDシリーズは、作製した電池の放電容量がほぼ一定になるように設定したものである。また、電池Bシリーズ及びCシリーズは、電極重なり面積が一定になるように設定したものである。

【0028】

【表1】

電池	正極 塗布厚み	正極サイズ (長さ×幅: mm)	負極 塗布厚み	負極サイズ (長さ×幅: mm)	電極塗布面積 (mm ²)	素電池 組数
A 定容量	A1	80 μ m	55 μ m	200×50	4704	1
	A2			142×36	2346	2
	A3			120×29	1566	3
	A4			102×26	1176	4
	A5			94×23	945	5
B 定面積	B1	60 μ m	55 μ m	200×50	4704	1
	B2					2
	B3					3
	B4					4
	B5					5
C 定面積	C1	75 μ m	70 μ m	400×150	28304	1
	C2					2
	C3					3
	C4					4
D 定容量	D1	75 μ m	70 μ m	400×150	28304	1
	D2			352×86	14616	2
	D3			288×71	9798	3
	D4			248×62	7320	4

【0029】図1及び図2は、作製したリチウムポリマー二次電池の構造を説明するための断面図である。図1は、素電池の構造を示しており、図2は、素電池を2つ積み重ねて収納したリチウムポリマー二次電池の構造を示している。

【0030】図1に示すように、素電池10においては、U字形の負極1の内側に正極2が挟まれるように配置している。負極1の負極集電体1aの内側には、負極活物質層1bが設けられている。負極活物質層1bの内側には、ポリマー電解質3及び微多孔膜4が設けられている。ポリマー電解質3の内側には、正極2が配置されている。なお、微多孔膜4の内部にも重合溶液が浸透しており、重合してポリマー電解質となっているので、微多孔膜4の内部にもポリマー電解質3が存在している。

【0031】正極2において、正極集電体2aの両面上には、それぞれ正極活物質層2b及び2cが設けられている。負極集電体1aの端部には、負極タブ5が取り付けられており、正極集電体2aの端部には、正極タブ6が取り付けられている。

【0032】図2は、図1に示す素電池を2つ積み重ねて外装体内に収納したリチウムポリマー二次電池を示す断面図である。図2に示すように、アルミラミネート外装体30内には、図1に示す構造の素電池10及び20が積み重ねられて収納されている。素電池10及び20は、互いに負極集電体1aの外側の面を接するように重ねられている。図2に示すように、素電池10及び20と外装体30の間には、ポリマー電解質3が存在している。このポリマー電解質3は、二次電池の機能に関与しないものであるが、外装体30内に重合溶液を注入した

際、この部分にも重合溶液がまわり込むため形成されるものである。

【0033】図2に示すように、素電池10の正極集電体2aに接続された正極タブ6と、素電池20の正極集電体2aに接続された正極タブ6は、互いに接続され、一本のタブとなっている。同様に、素電池10の負極集電体1aに接続された負極タブ5と、素電池20の負極集電体1aに接続された負極タブ5も互いに接続され一本のタブとなっている。これにより、素電池10及び素電池20の内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0034】図2は、素電池を2つ収納した二次電池を示すものであるが、素電池を3つ以上収納した電池においても同様に、3つ以上の素電池が積み重ねて外装体内に挿入されており、各素電池の正極タブ及び負極タブはそれぞれ一本のタブになるように接続されている。

【0035】図3は、以上のような内部構造を有するポリマー二次電池の外観を示す斜視図である。図3に示すように、リチウムポリマー二次電池40は、外装体30により覆われており、外装体30からは負極タブ5及び正極タブ6がそれぞれ取り出されている。

【0036】[サイクル特性の測定] 以上のようにして作製した各電池について、25℃において0.2Cで4.1Vまで充電した後、0.2Cで2.75Vまで放電する充放電を1サイクルとして、これを2サイクル繰り返した。ここで、0.2Cとは、例えば電池A1の場合、設計容量80mAhに対し、80mAを1C相当とし、0.2C相当を16mAとするものである。

【0037】次に、各電池を25℃において0.2Cで4.1Vまで充電した後、1Cで2.75Vまで放電す

る充放電を1サイクルとして、これを50サイクル繰り返した。サイクル特性として、下式で適されるサイクル効率(%)を求めた。後出のサイクル特性も全て下式で定義されるものである。各電池のサイクル特性を表2に示す。また、2サイクル目の25℃0.2Cにおける放電容量、電極重なり面積に対するこの放電容量の比(放電容量/電極重なり面積)の値、及び電池厚みを併せて*

*表2に示す。なお、各電池の平均放電電圧はいずれも約3.6Vであった。

【0038】サイクル効率(%) = (50サイクル目の1C放電容量/1サイクル目の1C放電容量) × 100

【0039】

【表2】

電池	放電容量 (mAh)	放電容量/電極重なり面積 (mAh/mm ²)	電池厚み (mm)	サイクル特性 (%)
本発明電池A1	137	0.03	0.59	79
本発明電池A2	139	0.06	0.99	77
本発明電池A3	142	0.09	1.38	76
本発明電池A4	142	0.12	1.78	73
比較電池A5	141	0.15	2.17	58
本発明電池B1	137	0.03	0.59	79
本発明電池B2	280	0.08	1.01	78
本発明電池B3	423	0.09	1.39	78
本発明電池B4	564	0.12	1.78	75
比較電池B5	705	0.15	2.17	59
本発明電池C1	1145	0.04	0.65	75
本発明電池C2	2290	0.08	1.10	74
本発明電池C3	3459	0.12	1.55	71
本発明電池C4	4620	0.16	1.99	66
本発明電池D1	1138	0.04	0.65	75
本発明電池D2	1139	0.08	1.09	72
本発明電池D3	1187	0.12	1.55	70
本発明電池D4	1155	0.16	1.99	65

【0040】表2に示す結果から明らかなように、本発明電池A1~A4、B1~B4、C1~C4、及びD1~D4は、比較電池A5及びB5に比べ良好なサイクル特性を示している。特に、放電容量/電極重なり面積が0.15mAh/mm²以下である場合に、さらに良好なサイクル特性が得られている。

【0041】(実験2)ポリマー電解質の種類を変え、サイクル特性に与える影響について検討した。

【ポリマー電解質の作製1】ポリフッ化ビニリデン(分子量30万)をアセトンに溶解し、テフロンシートの上に流し出して乾燥させることにより、厚み100μmのポリマー膜を作製した。次に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF₆を1mol/リットル溶解させた電解液を調製し、この電解液を上記ポリマー膜に飽和するまで含浸させ、ゲル状のポリマー電解質を作製した。

【0042】【ポリマー電解質の作製2】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1mol/リットル溶解させた電解液に、アクリロニトリルとスチレンの1:1共重合オリ

ゴマー(分子量700)を重量比5:1となるように添加して溶解させ、さらに重合開始剤としてt-ブチルパーオキシオクトエイトを5000ppm溶解させ、重合溶液を作製した。

【0043】【リチウムポリマー二次電池の作製】上記ポリマー電解質の作製1で得られたゲル状のポリマー電解質を、微多孔膜の代わりに正極と負極の間に挟んで素電池を作製した。この素電池を3つ重ね合わせて外装体内に収納し、比較電池E1を作製した。従って、ここでは60℃5時間のモノマーの重合は行っていない。用いた正極及び負極は実験1の電池B3と同様のものを用いている。上記のポリマー電解質の作製2で得られた重合溶液を用いる以外は、上記実験1における電池B3と同様にして比較電池E2を作製した。

【0044】【サイクル特性の測定】上記の比較電池E1及びE2について、上記実験1と同様にサイクル特性を評価した。得られた結果を表3に示す。なお、表3には、本発明電池B3の結果も併せて示す。

【0045】

【表3】

電池	ポリマー電解質	サイクル特性 (%)
本発明電池B3	ポリアクリレート (電池内重合)	78
比較電池E1	ポリフッ化ビニリデン	61
比較電池E2	アクリロニトリルスチレン共重合体 (電池内重合)	66

【0046】表3に示す結果から明らかなように、本発明電池B3は、比較電池E1及びE2に比べ、良好なサイクル特性を示している。このことから、ポリマー電解質としては、ポリアルキレンオキシド構造を有するポリマーと溶媒と含み、かつ電池内で重合することにより得られるポリマー電解質が好ましいことがわかる。

【0047】(実験3) ポリマー電解質中に種々の複素環化合物を添加し、サイクル特性に与える影響について検討した。

【0048】[ポリマー電解質用重合溶液の作製] 実験1で作製したポリマー電解質用重合溶液に、1, 3-プロパンスルトン、スルホラン、ブタジエンスルホン、ビニレンカーボネート、イソキサゾール、N-メチルモルホリン、及びN-メチル-2-ピロリドン重合溶液に対して1重量%となるように添加し、重合溶液を作製した。

【0049】[リチウムポリマー二次電池の作製] 上記の各重合溶液を用いる以外は、実験1における電池B3と同様にしてリチウムポリマー二次電池を作製し、それぞれを電池F1～F7とした。各電池において、重合溶液に添加した添加剤は表4に示すとおりである。

【0050】[サイクル特性の測定] 上記のようにして得られた各電池について、実験1と同様にしてサイクル特性を評価した。得られた結果を表4に示す。なお、表4には、電池B3の結果も併せて示す。

【0051】

【表4】

電池	添加剤	サイクル特性 (%)
F1	1, 3-プロパンスルトン	82
F2	スルホラン	82
F3	ブタジエンスルホン	86
F4	ビニレンカーボネート	87
F5	イソキサゾール	85
F6	N-メチルモルホリン	83
F7	N-メチル-2-ピロリドン	82
B3	無添加	78

【0052】表4に示す結果から明らかなように、電池F1～F7は、電池B3に比べ良好なサイクル特性を示している。この結果から、ポリマー電解質の溶媒が、環構成成分として酸素、硫黄、及び窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物を含有している

ことが好ましいことがわかる。

【0053】(実験4) 素電池内に配置する微多孔膜を変え、サイクル特性に与える影響について検討した。

【0054】[リチウムポリマー二次電池の作製] 微多孔膜として、ポリプロピレン製微多孔膜を用いる以外は、実験1における電池B3と同様にして、リチウムポリマー二次電池を作製し、電池G1とした。また、微多孔膜としてポリエチレンとポリプロピレンを重ねて2層にした微多孔膜を用いる以外は、実験1における電池B3と同様にしてリチウムポリマー二次電池を作製し、電池G2とした。

【0055】[サイクル特性の測定] 電池G1及びG2について、実験1と同様にしてサイクル特性を評価した。評価結果を表5に示す。

【0056】[サーマル特性の測定] 電池G1及びG2並びに電池B3について、120℃で10分間放置し、電池内部の短絡状態を評価した。評価結果を表5に併せて示す。

【0057】

【表5】

電池	サイクル特性 (%)	サーマル特性
B3	78	内部短絡
G1	77	異常なし
G2	76	異常なし

【0058】表5に示す結果から明らかなように、電池G1及びG2は、電池B3とほぼ同等のサイクル特性を示しているが、サーマル特性においては、電池B3が内部短絡の状態になったのに対し、電池G1及びG2は、異常が認められなかった。これらのことから、微多孔膜としては、少なくともポリプロピレンからなる層を含むものが好ましいことがわかる。

【0059】上記実施例では、負極をU字形の極板とし、正極をこのU字形の極板内に挿入する極板としているが、本発明はこれに限定されるものではなく、正極をU字形の極板とし、負極をこのU字形極板の間に挿入する極板としてもよい。

【0060】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明に従うリチウムポリマー二次電池は、電池内重合で得られるポリマー電解液を用いるのに適した電池構造を有しており、優れたサイクル特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う実施例の素電池の構造を示す断面図。

【図2】本発明に従う実施例のリチウムポリマー二次電池の構造を示す断面図。

【図3】本発明に従う実施例のリチウムポリマー二次電池の外観を示す斜視図。

【図4】本発明における電極重なり面積を説明するための斜視図。

【図5】本発明における電極重なり面積を説明するための平面図。

【符号の説明】

1…負極（U形状の極板）

* 1a…負極集電体

1b…負極活物質層

2…正極

2a…正極集電体

2b, 2c…正極活物質層

3…ポリマー電解質

4…微多孔膜

5…負極タブ

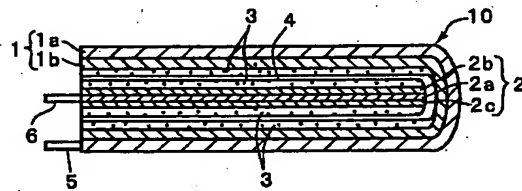
6…正極タブ

10, 20…素電池

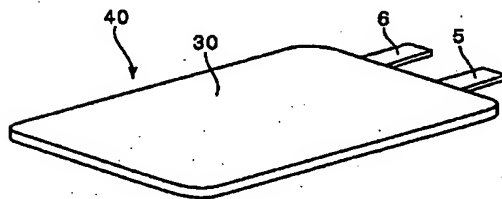
30…外装体

* 40…リチウムポリマー二次電池

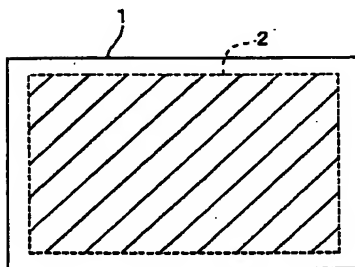
【図1】



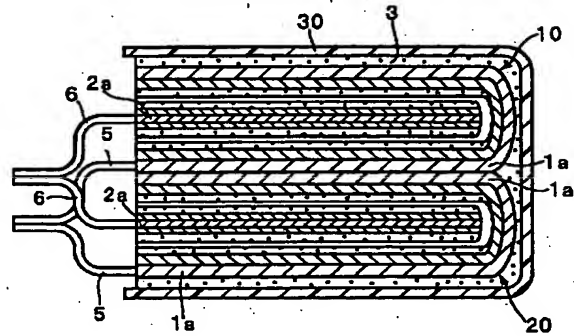
【図3】



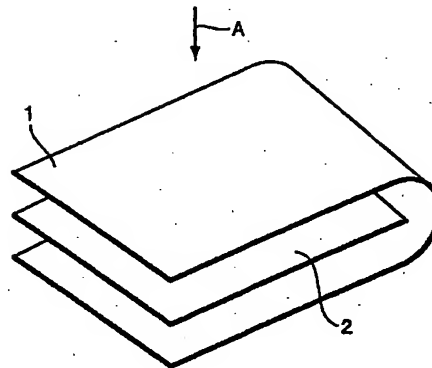
【図5】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AL02 AL06 AL07
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 BJ03 BJ04 BJ15 CJ11
DJ12 EJ12 HJ04 HJ16